

Rec'd PCT/PTO 13 SEP 2004

PCT/JP03/03108

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

10/506613

14.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月15日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-072848

[ST.10/C]:

[JP2002-072848]

出 願 人

Applicant(s):

三菱マテリアル株式会社

REC'D 09 MAY 2003

WIPO

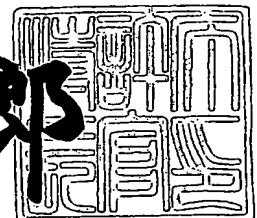
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月22日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3028930

【書類名】 特許願

【整理番号】 MML0022

【提出日】 平成14年 3月15日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C22B 15/14

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県さいたま市北袋町1丁目279番地 三菱マテリアル株式会社総合研究所大宮研究センター内

    【氏名】 岡田 智

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県さいたま市北袋町1丁目279番地 三菱マテリアル株式会社総合研究所大宮研究センター内

    【氏名】 石渡 正治

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県さいたま市北袋町1丁目279番地 三菱マテリアル株式会社総合研究所大宮研究センター内

    【氏名】 佐藤 一祐

【特許出願人】

    【識別番号】 000006264

    【住所又は居所】 東京都千代田区大手町1丁目5番1号

    【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100088719

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 千葉 博史

    【連絡先】 03-5614-8061

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 070265

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723268

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セレン白金族元素含有物の溶解処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セレン白金族元素含有物に苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物からなるフラックスを添加し、該フラックスの共晶温度以上に加熱して溶融し、この溶融物を水浸出して固液分離し、亜セレン酸ソーダを含む液分と白金族元素を含む残渣とに分離することを特徴とするセレン白金族元素含有物の溶解処理方法。

【請求項 2】 苛性ソーダと硝酸ソーダのモル比が 7 5 : 2 5 ~ 8 5 : 1 5 である混合物をフラックスとして用いる請求項 1 の溶解処理方法。

【請求項 3】 白金族元素を含有する水浸出残渣に、過酸化水素と共に塩酸を添加して白金族元素を溶解する請求項 1 または 2 の溶解処理方法。

【請求項 4】 セレン白金族元素含有物が脱銅製錬スライムの塩酸浸出液から溶媒抽出によって金を分離した抽出残液の処理滓である請求項 1、2 または 3 の溶解処理方法。

【請求項 5】 脱銅製錬スライムを塩酸および過酸化水素によってスラリーにし、これを濾過して主に銀を含む浸出滓と、金、白金族元素およびセレン、テルルを含む浸出液とに分離し、次に、この浸出液の液性を調整した後に溶媒抽出によって浸出液から金を分離する一方、抽出残液に二酸化イオウを添加してセレンとテルルを順に還元して沈澱分離した後に、白金族元素とセレンを含む沈殿物を加熱して濃縮すると共にセレンを蒸留分離し、この蒸留残渣に苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物からなるフラックスを添加して加熱溶融し、この溶融物を水浸出して固液分離し、亜セレン酸ソーダを含む液分と白金族元素を含む残渣とに分離することを特徴とするセレン白金族元素含有物の溶解処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セレンと白金族元素を含む滓などからセレンを効率良く浸出して白金族元素と分離することができる溶解処理方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

白金族元素は、銀製錬工程から得る銀アノードスライムや、このスライムに硝酸を加えて金以外の成分を浸出した後に還元して得たスライムなどを原料として回収されている。従来、これらのスライムを溶解するには、王水による溶解、または塩酸と過酸化水素による溶解、または塩酸と塩素ガス吹込みによる溶解が利用されている。

## 【 0 0 0 3 】

## 【発明が解決しようとする課題】

白金族元素と共に大量のセレンが共存していると、これを還元によって沈殿化すると白金族のセレン化合物が形成される場合が多い。この白金族セレン化合物は従来から使用している王水溶解や塩酸および過酸化水素では溶解し難く、特に過酸化水素を使用した場合にはセレン化合物の表面で過酸化水素が分解するため酸化剤としての効果を発揮しない。このため従来の溶解法ではセレン化合物を完全に溶解するのは困難であった。一方、焙焼によってセレンを酸化セレンの形で気化させて原料から除去する方法では、セレンが6価になる割合が高く、その後の排水処理工程での負荷が大きい。

## 【 0 0 0 4 】

本発明はセレンが共存する白金族元素含有物を溶解する方法について、従来の上記問題を解決したものであり、セレンを効率良く浸出して白金族元素と分離することができる溶解処理方法を提供する。

## 【 0 0 0 5 】

## 【課題を解決する手段】

すなわち、本発明によれば以下の溶解処理方法が提供される。

(1) セレン白金族元素含有物に苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物からなるフラックスを添加し、該フラックスの共晶温度以上に加熱して溶融し、この溶融物を水浸出して固液分離し、亜セレン酸ソーダを含む液分と白金族元素を含む残渣とに分離することを特徴とするセレン白金族元素含有物の溶解処理方法。

(2) 苛性ソーダと硝酸ソーダのモル比が75 : 25 ~ 85 : 15である混合物

をフラックスとして用いる上記(1)の溶解処理方法。

(3) 白金族元素を含有する水浸出残渣に、過酸化水素と共に塩酸を添加して白金族元素を溶解する上記(1)または(2)の溶解処理方法。

(4) セレン白金族元素含有物が脱銅製錬スライムの塩酸浸出液から溶媒抽出によって金を分離した抽出残液の処理滓である上記(1)、(2)または(3)の溶解処理方法。

(5) 脱銅製錬スライムを塩酸および過酸化水素によってスラリーにし、これを濾過して主に銀を含む浸出滓と、金、白金族元素およびセレン、テルルを含む浸出液とに分離し、次に、この浸出液の液性を調整した後に溶媒抽出によって浸出液から金を分離する一方、抽出残液に二酸化イオウを添加してセレンとテルルを順に還元して沈澱分離した後に、白金族元素とセレンを含む沈殿物を加熱して濃縮すると共にセレンを蒸留分離し、この蒸留残渣に苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物からなるフラックスを添加して加熱溶融し、この溶融物を水浸出して固液分離し、亜セレン酸ソーダを含む液分と白金族元素を含む残渣とに分離することを特徴とするセレン白金族元素含有物の溶解処理方法。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例と共に具体的に説明する。

本発明の溶解処理方法の概略を図1に示す。図示するように本発明の溶解処理方法は、セレン白金族元素含有物に苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物からなるフラックスを添加し、該フラックスの共晶温度以上に加熱して溶融し、この溶融物を水浸出して固液分離し、亜セレン酸ソーダを含む液分と白金族元素を含む残渣とに分離することを特徴とするセレン白金族元素含有物の溶解処理方法である。

#### 【0007】

セレン白金族元素含有物として、例えば、脱銅製錬スライムの塩酸浸出液から溶媒抽出によって金を分離した抽出残液の処理滓が用いられる。この脱銅製錬スライムには金、銀、白金族元素、セレン、テルル等の有価金属が多量に含まれている。この処理方法の一例を図2に示す。図示するように、上記脱銅スライムを塩酸および過酸化水素によってスラリーにし、これを濾過して主に銀を含む浸出

滓と、金、白金族元素およびセレン、テルルを含む浸出液とに分離する。次に、この浸出液の液性を調整した後に溶媒抽出によって浸出液から金を分離する。一方、抽出残液には白金族元素、セレン、テルルが残留している。そこで、この抽出残液に二酸化イオウを添加してセレンとテルルを順に還元して沈澱分離する。因みに、テルルはセレンより還元電位が低く、セレンが沈澱した後にテルルが沈澱するので、両者を分離することができる。この還元により白金族元素はセレンと共に沈澱するので、白金族元素とセレンを含む沈澱物を加熱して濃縮すると共にセレンを蒸留分離する。セレンを蒸留分離した後の残渣には白金族元素と未蒸留のセレンとが含まれている。

## 【0008】

上記蒸留残渣などのセレン白金族元素含有物に苛性ソーダ( $\text{NaOH}$ )と硝酸ソーダ( $\text{NaNO}_3$ )の混合物からなるフラックスを添加し、これをフラックスの共晶温度以上に加熱して溶融する。この加熱溶融によってセレンは主に4価になり、亜セレン酸ソーダ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ )を生じて溶解する。苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物をフラックスとして使用するのには、苛性ソーダを単独に用いると雰囲気からの酸素の供給が不十分となってセレン化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{Se}$ )が生成し、これは水浸出時にセレンがメタルに転化して析出するために白金族とセレンを物理的に分離することができなくなる。また、硝酸ソーダを単独に用いると酸化力が強くなり過ぎ、6価のセレンになる割合が高くなるので好ましくない。

## 【0009】

溶融温度を下げるため、フラックスの組成は共晶組成近傍が好ましい。具体的には、苛性ソーダ：硝酸ソーダ＝75：25～85：15（モル比）であるものが良い。また、加熱温度はフラックスの共晶温度（258℃）以上であり、フラックスが十分な流動性を有してセレン化合物を浸出する必要があるため、加熱温度は350℃～450℃が望ましい。なお、硝酸ソーダ( $\text{NaNO}_3$ )はこの温度範囲内では酸素を発生し、 $\text{NO}_x$ は発生し難いが、この温度範囲より高いと $\text{NO}_x$ が発生する割合が高くなり、かつ酸化力が強くなるため6価のセレンになる割合が大きくなる。

## 【0010】

セレン白金族元素含有物に上記フラックスを添加して加熱溶融した後に、この溶融物を水浸出して固液分離する。亜セレン酸ソーダは水に溶解し、白金族元素は渣物に残るので、上記溶融物を水浸出して濾過することにより、亜セレン酸ソーダを含む濾液と白金族元素を含む残渣とに分離することができる。この濾液には白金族元素が実質的に含まれておらず、セレンと白金族元素の分離性が良い。一方、残渣に含まれる白金族元素はこの残渣に過酸化水素等の酸化剤と共に塩酸を加えることによって溶出する。これを濾過して白金族元素を含む濾液を回収することができる。

【0011】

【実施例および比較例】

【実施例1】

セレン化パラジウムを主成分とする白金族含有物20gを原料とし、これに苛性ソーダ21.7gと硝酸ソーダ11.5gを混合し、400℃で2時間加熱して溶融物とした。この溶融物を冷却した後、水500mlを入れて1時間攪拌した後、濾過した。この濾液には上記原料中のセレンの97.4wt%が浸出された。また、この濾液には白金およびパラジウムは検出されなかった。さらに、濾液中の6価セレンは10wt%以下であった。一方、濾渣を3規定濃度の塩酸でリパルプし、過酸化水素で酸化して溶解した。この結果、溶解液中にパラジウム95wt%および白金99wt%以上が浸出された。

【0012】

【実施例2】

苛性ソーダ20.3gと硝酸ソーダ14.4gを用いた他は実施例1と同様にし、セレン化パラジウムを主成分とする白金族含有物20gを加熱溶融し、この溶融物を水浸出して濾過した。この濾液中のセレンの浸出率は98.2wt%であった。濾液には白金およびパラジウムは検出されなかった。また、濾液中の6価セレンの割合は10wt%以下であった。一方、濾渣を3規定濃度の塩酸でリパルプし、過酸化水素で酸化して溶解したところ、溶解液中のパラジウムの浸出率は95wt%、白金の浸出率は99wt%以上であった。

【0013】



## 〔実施例 3〕

苛性ソーダ 23.0 g と硝酸ソーダ 8.6 g を用いた他は実施例 1 と同様にしてセレン化パラジウムを主成分とする白金族含有物 20 g を加熱溶融し、この溶融物を水浸出して濾過した。この濾液中のセレンの浸出率は 97.2 wt% であった。濾液には白金およびパラジウムは検出されなかった。また濾液中の 6 価セレンの割合は 10 wt% 以下であった。一方、濾滓を 3 規定濃度の塩酸でリパルプし、過酸化水素で酸化して溶解したところ、溶解液中のパラジウムの浸出率は 95 wt% であり、白金の浸出率は 99 wt% 以上であった。

## 【0014】

## 〔実施例 4〕

脱銅電解スライム 5 kg を塩酸 5 L および水 2 L でリパルプした後、過酸化水素を徐々に添加し、液温を 70℃ に維持して酸化浸出した。冷却後、塩化物浸出滓を濾別し、濾液の酸濃度を調整して、ジブチルカルビトール 1.5 L と接触させて金をジブチルカルビトールに抽出した。抽出後液中の成分濃度は金 30 mg/L、セレン 58.9 g/L、白金 15 m/L、パラジウム 172 mg/L であった。この液に亜硫酸ガスを吹き込み、液温 80℃ でセレンを還元し、冷却後、濾別した。このセレン滓 901 g を大気中、750℃ でセレンを蒸留除去し、蒸留残 6.9 g を回収したところ、その品位はパラジウム 45.2 wt%、白金 4.2 wt%、金 15.3 wt%、セレン 34.2 wt% であった。この蒸留残に苛性ソーダ 5.7 g と硝酸ソーダ 3.0 g を加え、その他は実施例 1 と同様にして加熱溶融し、この溶融物を水浸出して濾過した。この濾液中のセレンの浸出率は 98.4 wt% であった。濾液には白金およびパラジウムは検出されなかった。また濾液中の 6 価セレンの割合は 10% 以下であった。一方、濾滓を 3 規定濃度の塩酸でリパルプし、過酸化水素で酸化して溶解したところ、溶解液中のパラジウムの浸出率は 95 wt%、白金の浸出率は 99 wt% 以上であった。

## 【0015】

## 〔比較例 1〕

苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物に代えて、苛性ソーダを単独に 27 g 用いた他は実施例 1 と同様にして、セレン化パラジウムを主成分とする白金族含有物を

加熱溶融し、この溶融物を水浸出して濾過した。この濾液中のセレンの浸出率は 33.6 wt% であり、実施例 1 に比べて大幅に低かった。濾液には白金およびパラジウムは検出されなかった。また、濾液中の 6 価セレンは 10 wt% 以下であった。一方、濾渣を 3 規定濃度の塩酸でリパルプし、過酸化水素で酸化して溶解したところ、溶解液中のパラジウムの浸出率は 95 wt%、白金の浸出率は 99 wt% 以上であった。

#### 【0016】

##### 〔比較例 2〕

苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物に代えて、硝酸ソーダを単独に 57.6 g 用いた他は実施例 1 と同様にして、セレン化パラジウムを主成分とする白金族含有物を加熱溶融し、この溶融物を水浸出して濾過した。この濾液中のセレンの浸出率は 98.5 wt% であった。濾液には白金およびパラジウムは検出されなかった。一方、濾液中の 6 価セレンは 25 wt% であり、実施例 1 より大幅に多かった。また、濾渣を 3 規定濃度の塩酸でリパルプし、過酸化水素で酸化して溶解したところ、溶解液中のパラジウムの浸出率は 95 wt%、白金の浸出率は 99 wt% 以上であった。

#### 【0017】

##### 【発明の効果】

本発明の処理方法によれば、従来、工業的湿式プロセスでは溶解不可能であった白金族セレン化物をほぼ完全に溶解でき、かつ乾式法で問題となっていた 6 価セレンの生成も低く抑えられる。また、溶融物からセレンを溶解するには水だけで十分であり、処理コストを低減することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

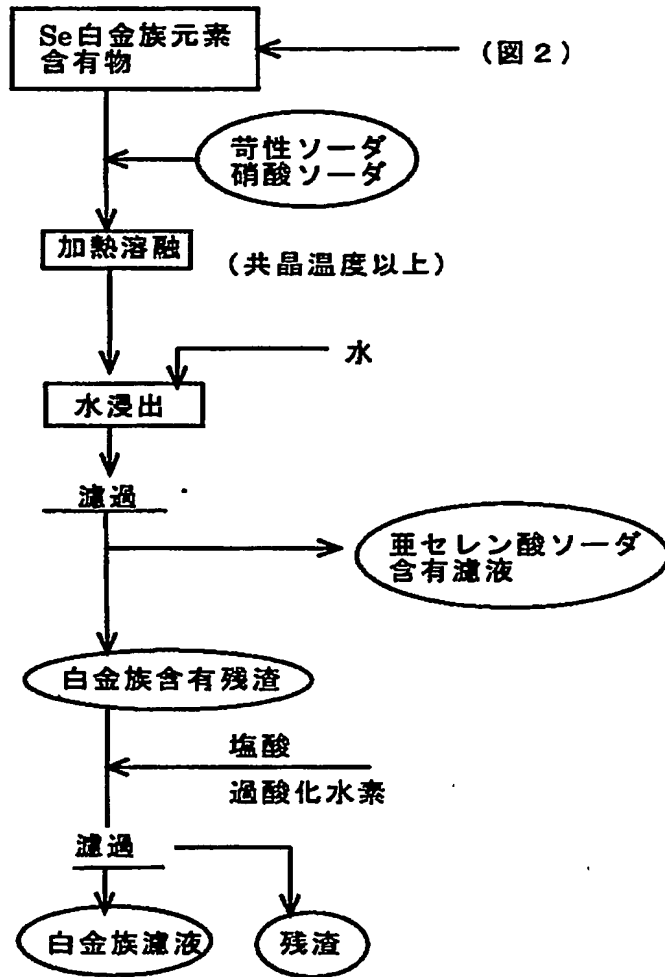
【図 1】 本発明の溶解処理方法の概略を示す工程図。

【図 2】 脱銅スライムの処理から本発明の処理方法に至る概略を示す工程図。

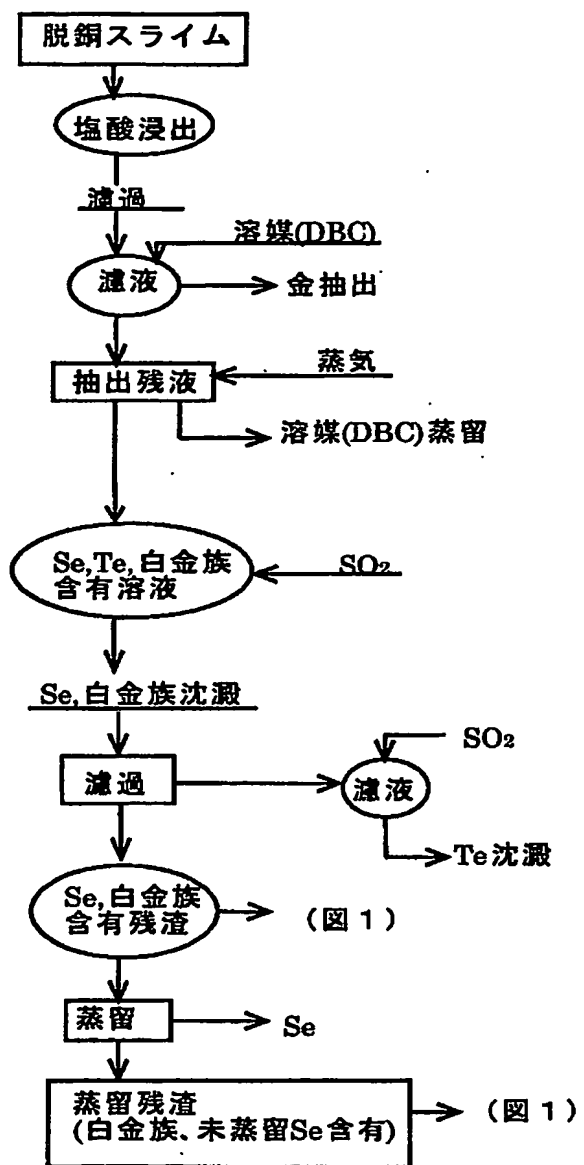
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 セレンと白金族元素を効果的に分離する溶解方法を提供する。

【解決手段】 セレン白金族元素含有物に苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物からなるフラックスを添加し、該フラックスの共晶温度以上に加熱して溶融し、この溶融物を水浸出して固液分離し、亜セレン酸ソーダを含む液分と白金族元素を含む残渣とに分離することを特徴とするセレン白金族元素含有物の溶解処理方法であり、従来の工業的湿式プロセスでは溶解不可能であった白金族セレン化合物をほぼ完全に溶解でき、かつ乾式法で問題となっていた6価セレンの生成も低く抑えることができる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日	1992年 4月10日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区大手町1丁目5番1号
氏 名	三菱マテリアル株式会社